

## Beschreibung

### Neue Materialien für die Elektrolumineszenz und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Materialien und Materialmischungen für die Verwendung in organischen elektronischen Bauteilen und deren Verwendung in darauf basierenden Displays.

0 Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in WO 90/13148 offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch 5 deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

0 Eine Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der „Small molecule“-Displays abzeichnet, ist der Einsatz von Materialien, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus theoretischen Überlegungen ist unter Verwendung solcher Triplett-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung allerdings 5 durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit sind hier insbesondere ein effizienter Energieübertrag auf den Triplett-Emitter (und damit verbunden effiziente Lichtemission), eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige 0 Einsatz- und Betriebsspannung zu nennen. Um dies zu erreichen, sind außer den Eigenschaften des Triplett-Emitters auch die Eigenschaften des Matrixmaterials von herausragender Bedeutung. Während hierfür lange Zeit vor allem Carbazolverbindungen in Betracht gezogen wurden und erste gute Ergebnisse zeigten, wurden vor kurzem mit neuen Matrixmaterialien, basierend auf Keto- und 5 Iminverbindungen (nicht offen gelegte Anmeldung DE 10317556.3) oder auf Phosphinoxiden, Sulfonen und Sulfoxiden (nicht offen gelegte Anmeldung DE 10330761.3), hervorragende Ergebnisse sowohl in Bezug auf die Effizienz, wie auch auf die Lebensdauer der Devices erzielt.

In letzter Zeit gibt es zunehmend Bemühungen, sich die oben genannten Vorteile aufdampfbarer Triplett-Emitter auch für Polymeranwendungen zu Nutze zu machen. So werden so genannte Hybrid-Device-Strukturen erwogen, die die Vorteile der "Small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (= PLEDs) verbinden und durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Andererseits kann der Triplett-Emitter auch kovalent an das Polymer gebunden werden. Beide Methoden haben den Vorteil, dass die Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (z. B. mit Hilfe hochauflösender Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie. Auch hier ist ein geeignetes Matrixmaterial notwendig, das einen effizienten Energietransfer auf den Triplett-Emitter ermöglicht und das in Verbindung mit diesem gute Lebensdauern bei niedrigen Betriebsspannungen aufweist.

In WO 04/070772 sind Blends und Copolymeren von Triplett-Emittern mit bestimmten Carbazol-haltigen konjugierten Polymeren beschrieben, die in effizienter Emission und reduzierter Betriebsspannung resultieren. Eine weitere Verbesserung wurde durch die Einführung bestimmter überbrückter Carbazol-Einheiten erreicht, wie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10328627.6 beschrieben.

Trotz der in den o. g. Publikationen und Anmeldeschriften zitierten Fortschritte gibt es jedoch immer noch erhebliches Verbesserungspotenzial für entsprechende Materialien auf dem Gebiet der aus Lösung verarbeitbaren Triplett-Emitter. U. a. auf folgenden Feldern ist weiterhin ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

- (1) Die Effizienz der Elektrolumineszenzelemente muss gegenüber dem Stand der Technik weiter deutlich erhöht werden, um sie auf das Niveau der durch Aufdampfen erhaltenen Devices zu bringen.
- (2) Die Lebensdauer der Elektrolumineszenzelemente ist gegenüber dem Stand der Technik deutlich zu erhöhen.
- (3) Die Löslichkeit der Polymere und Blends mit den oben beschriebenen überbrückten Carbazol-Einheiten, die den nächstliegenden Stand der Technik darstellen, ist noch nicht immer zufriedenstellend. So ist es beispielsweise nicht möglich, einen hohen Anteil der dort beschriebenen überbrückten Carbazol-Einheiten einzupolymerisieren, da dies zu unlöslichen Polymeren führt. Für die Anwendung sind jedoch lösliche Polymere nötig.
- (4) Die oben beschriebenen Carbazol-Einheiten zeigen zwar in der Anwendung schon recht gute Ergebnisse. Ein weiterer Nachteil dieser Einheiten, außer der

eingeschränkten Löslichkeit, ist jedoch der teilweise sehr aufwändige chemische Zugang zu diesen Verbindungen. Hier wäre es wünschenswert, Verbindungen und Monomere zur Verfügung zu haben, deren Device-Eigenschaften vergleichbar oder besser sind, die aber leichter synthetisch zugänglich sind.

- 5 (5) Die Polymere und Mischungen gemäß dem Stand der Technik zeigen eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit. So lassen sie sich nur unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff verarbeiten. Hier wären weniger empfindliche Substanzen deutlich von Vorteil.

Es ist also offensichtlich, dass hier weiterhin großer Verbesserungsbedarf besteht.

- 0 Überraschend wurde gefunden, dass Polymere und Mischungen, die bestimmte Struktureinheiten enthalten, in Kombination mit Triplett-Emittern hier deutliche Verbesserungen im Vergleich zu Mischungen oder Polymeren gemäß dem Stand der Technik ergeben. Diese Polymere und Mischungen sind durch  
5 Standardreaktionen leicht chemisch zugänglich oder teilweise sogar kommerziell erhältlich und führen im Allgemeinen zu gut löslichen Polymeren. Außerdem zeigen sie eine geringere Sauerstoffempfindlichkeit, was ihre Herstellung und Verarbeitung deutlich erleichtert. Sie sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

- 0 In WO 03/099901 gibt es eine zufällige Offenbarung eines an sich  
erfindungsgemäßen Copolymers aus einem Polymergrundgerüst, das Estergruppen  
(oder auch Carbonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Phosphinoxidgruppen) enthält, und  
einpolymerisierten Iridium- und Platin-Komplexen. Die Kombination solcher  
Polymergrundgerüste mit Triplett-Emittern sind demzufolge von der Erfindung  
5 ausgenommen.

- 0 In US 03/022908 und US 03/224208 gibt es eine zufällige Offenbarungen eines an  
sich erfindungsgemäßen Blends aus einem Polymer, das kovalent gebundene  
Triplett-Emitter enthält, und einem Ladungstransportpolymer, wobei zwei der  
aufgezeigten Ladungstransportpolymere (auf Basis von Triarylaminen) zusätzlich  
Keto- bzw. Sulfongruppen tragen. Besondere Vorteile dieser Kombination sind nicht  
5 aufgeführt. Diese Blends sind von der Erfindung ausgenommen.

- Gegenstand der Erfindung sind organische Halbleiter, enthaltend  
5 (A) mindestens ein Polymer,  
(B) mindestens eine Struktureinheit L=X, wobei für die verwendeten Symbole gilt:  
L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $(R^1)(R^2)C$ ,  $(R^1)P$ ,  $(R^1)As$ ,  
 $(R^1)Sb$ ,  $(R^1)Bi$ ,  $(R^1)(R^2)(R^3)P$ ,  $(R^1)(R^2)(R^3)As$ ,  $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$ ,

$(R^1)(R^2)(R^3)Bi$ ,  $(R^1)(R^2)S$ ,  $(R^1)(R^2)Se$ ,  $(R^1)(R^2)Te$ ,  $(R^1)(R^2)S(=O)$ ,  
 $(R^1)(R^2)Se(=O)$  oder  $(R^1)(R^2)Te(=O)$ ;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder N-R<sup>4</sup>, mit der Maßgabe, dass X nicht S oder Se ist, wenn L für S, Se oder Te steht;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R<sup>5</sup> substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>6</sup>, -O-, -S-, -NR<sup>6</sup>- oder -CONR<sup>6</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>5</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; dabei dürfen nicht alle Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> an einer Struktureinheit H oder F sein; die Gruppen R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> können weiterhin gegebenenfalls Bindungen zum Polymer aufweisen;

R<sup>4</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -NR<sup>6</sup>-, -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteraryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>6</sup> substituiert sein kann, oder OH oder N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>;

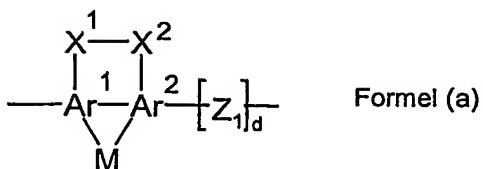
R<sup>5</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R<sup>4</sup> oder CN, B(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub> oder Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>.

R<sup>6</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

und

(C) mindestens einen Triplet-Emitter;

mit der Maßgabe, dass Mischungen aus zwei Polymeren ausgenommen sind, in denen das eine Polymer kovalent gebundene Triplet-Emitter enthält und das andere ein Copolymer aus Tetraphenyldiaminobiphenyl-Einheiten und Diphenylsulfonether- bzw. Diphenylketonether-Einheiten ist; und weiterhin mit der Maßgabe, dass Polymere, die einerseits kovalent gebundene Triplet-Emitter und andererseits Einheiten gemäß Formel (a) enthalten, von der Erfindung ausgenommen sind:



worin  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  jeweils unabhängig eine tetravalente aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tetravalente heterocyclische Gruppe bedeuten; eine der Einheiten  $X^1$  und  $X^2$  bedeutet  $\text{C}(=\text{O})$  oder  $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  und die andere bedeutet  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{C}(=\text{O})$ ,  $\text{S}(=\text{O})$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ ,  $\text{N}(\text{R}^5)$ ,  $\text{B}(\text{R}^6)$ ,  $\text{P}(\text{R}^7)$  oder  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^8)$ ; wobei in der Formel (a) die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten,

$\text{M}$  bedeutet eine Gruppe, die durch Formel (b), Formel (c) oder Formel (d) dargestellt wird.

$-\text{Y}^1-\text{Y}^2-$  Formel (b)

worin  $\text{Y}^1$  und  $\text{Y}^2$  jeweils unabhängig  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{C}(=\text{O})$ ,  $\text{S}(=\text{O})$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ ,  $\text{Si}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ ,  $\text{N}(\text{R}^{13})$ ,  $\text{B}(\text{R}^{14})$ ,  $\text{P}(\text{R}^{15})$  oder  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^{16})$  bedeuten, wobei in der Formel (b) die Reste  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten,

wobei  $\text{Y}^1$  und  $\text{Y}^2$  nicht identisch sind, wenn  $\text{Y}^1$  nicht  $\text{C}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$  oder  $\text{Si}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$  ist.]

$-\text{Y}^3=\text{Y}^4-$  Formel (c)

worin  $\text{Y}^3$  und  $\text{Y}^4$  jeweils unabhängig  $\text{N}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{C}(\text{R}^{17})$  oder  $\text{Si}(\text{R}^{18})$  bedeuten; in der Formel (c) die Reste  $\text{R}^{17}$  und  $\text{R}^{18}$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine

Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe; eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten;

-Y<sup>5</sup>- Formel (d)

worin Y<sup>5</sup> O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, C(R<sup>19</sup>)(R<sup>20</sup>), Si(R<sup>21</sup>)(R<sup>22</sup>), N(R<sup>23</sup>), B(R<sup>24</sup>), P(R<sup>25</sup>)

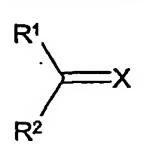
oder P(=O)(R<sup>26</sup>) bedeutet;

wobei in der Formel (d) die Reste R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> und R<sup>26</sup> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten;

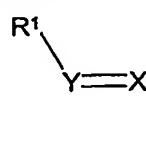
Z<sub>1</sub> bedeutet -CR<sup>36</sup>=CR<sup>37</sup>- oder -C=C-; R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> bedeuten jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe oder eine Cyanogruppe; d bedeutet 0 oder 1.

Das oben und im Folgenden verwendete Symbol „=“ steht für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise.

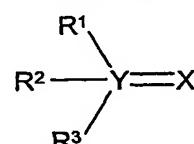
Bevorzugte Struktureinheiten L=X, wie sie oben beschrieben sind, sind also ausgewählt aus den Formeln (1) bis (5),



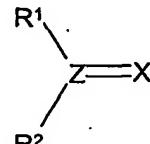
Formel (1)



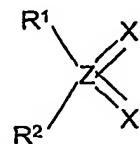
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder N-R<sup>4</sup>, mit der Maßgabe, dass X für Formel (4) und (5) nicht S oder Se sein darf;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, Se oder Te;

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> haben dieselbe Bedeutung, wie oben beschrieben.

Die erfindungsgemäßen organischen Halbleiter liegen vorzugsweise als amorphe Verbindungen bzw. amorphe Mischungen vor.

5

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen durch eine kurze, nicht aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, bevorzugt < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Anmeldung verstanden werden.

15

Organische Halbleiter im Sinne dieser Anmeldung sind niedermolekulare, oligomere, dendritische oder polymere, organische oder metallorganische Verbindungen, die als Feststoff bzw. als Schicht halbleitende Eigenschaften aufweisen, d. h. bei denen die Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband zwischen 1.0 und 3.5 eV liegt.

20

Als organischer Halbleiter wird hier entweder eine Reinkomponente oder eine Mischung von zwei oder mehreren Komponenten, von denen mindestens eine halbleitende Eigenschaften aufweisen muss, bezeichnet. Bei der Verwendung von Mischungen ist es jedoch nicht notwendig, dass jede der Komponenten halbleitende Eigenschaften aufweist. So können beispielsweise auch elektronisch inerte Verbindungen, wie z. B. Polystyrol, zusammen mit halbleitenden Verbindungen verwendet werden.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der organische Halbleiter als eine Mischung vor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der organische Halbleiter als ein Copolymer vor.

30

Unter einem Triplett-Emitter im Sinne der Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittiert, also in der Elektrolumineszenz Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigt, bevorzugt ein metallorganischer Triplett-Emitter. Diese Verbindung kann prinzipiell niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, werden im Sinne dieser Anmeldung alle emittierenden Verbindungen, die die Elemente Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt enthalten, als Triplett-Emitter bezeichnet.

Bei den erfindungsgemäßen organischen Halbleitern gibt es verschiedene Ausführungsformen, bei denen die Einheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) und/oder der Triplett-Emitter entweder eingemischt oder kovalent an das Polymer gebunden sind.

5

Eine Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND1, enthaltend

- (A) 5 – 99.9 Gew.% mindestens eines Polymers POLY1; POLY1 enthält 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1, wobei MONO1 mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5), enthält,

und außerdem

- (B) 0.1 – 95 Gew.%, bevorzugt 0.5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

10

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Wiederholeinheit MONO1, die Struktureinheiten L=X, bzw. die Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthält, auch mehr als eine solche Einheit enthalten kann.

5

In der Ausführungsform BLEND1 ist der Triplett-Emitter (TRIP1) nicht-kovalent zu dem Polymer POLY1 gemischt. Die Wiederholeinheiten MONO1, enthaltend Strukturelemente L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5), sind kovalent an das Polymer gebunden. Dabei kann die Bindung prinzipiell an jeder beliebigen Position stattfinden, d. h. diese Einheiten können über eine oder mehrere Positionen an R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> bzw. gegebenenfalls über R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und/oder R<sup>6</sup> in Formel (1) bis (5) eingebaut werden. Je nach Verknüpfung sind diese Struktureinheiten dann in die Haupt- oder Seitenkette des Polymers eingebaut.

10

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND2, enthaltend

- (A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers POLY2; POLY2 enthält 0.5 – 100 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden, und außerdem

15

- (B) 1 – 99.5 Gew.% mindestens einer Verbindung VERB1, die mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur größer 70 °C.

5

Auch wenn das aus der Beschreibung für BLEND2 hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Verbindung VERB1, die Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthält, auch mehr als eine dieser Einheiten enthalten kann.

Der Tripletts-Emitter TRIP2 kann dabei in die Haupt- und/oder in die Seitenkette des Polymers POLY2 eingebaut werden.

10

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND3, enthaltend

- (A) 0.5 – 98.9 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3;
- (B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Verbindung VERB1, die mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur größer 70 °C; und außerdem
  - (C) 0.1 – 95 Gew.%, bevorzugt 0.5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Tripletts-Emitter (TRIP1).

15

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND4, enthaltend

- (A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3; und außerdem
  - (B) 1 – 99.5 Gew.% einer Verbindung TRIP3; TRIP3 enthält mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. Einheiten der Formel (1) bis (5) kovalent an einen oder mehrere Tripletts-Emitter gebunden enthält, wobei mindestens eine Gruppe X frei, d. h. nicht an ein Metallatom koordiniert, vorliegt; dies schließt nicht aus, dass weitere Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten der Formel (1) bis (5) vorhanden sein können, deren Atom X an ein Metallatom koordiniert ist (beispielsweise Acetylacetonat-Liganden, etc.).

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere POLY4, enthaltend

- (A) 1 – 99.9 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1 mit mindestens einer Struktureinheit L=X, wobei die Symbole L, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> dieselbe Bedeutung besitzen, wie oben beschrieben; und
  - (B) 0.1 – 95 mol%, bevorzugt 0.5 – 50 mol%, besonders bevorzugt 1 – 25 mol% eines oder mehrerer Tripletts-Emitter TRIP2.

Der Anteil der Triplet-Emitter in BLEND1 bis BLEND4 und POLY4 kann auch deutlich geringer sein als oben angegeben. Ein geringerer Anteil der Triplet-Emitter kann insbesondere zur Erzeugung weißer Emission bevorzugt sein, wie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10343606.5 beschrieben.

Die Polymere POLY1 bis POLY4 können konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sein.

- Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisierte (bzw. auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können und deren Einheiten miteinander in Konjugation stehen. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (ohne weiteres Zutun) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, S- oder P-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Einheiten gemäß TRIP2 (Konjugation über das Metallatom), befinden.
- Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen werden, oder die in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten.
- Gekreuzt-konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, in denen zwei konjugierte Abschnitte nicht miteinander in Konjugation treten, jeder einzelne dieser Abschnitte aber mit einer dritten Einheit konjugiert ist. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn zwei konjugierte Abschnitte direkt über eine Ketogruppe, eine Sulfoxidgruppe, eine Sulfongruppe oder eine Phosphinoxidgruppe verknüpft sind, aber beispielsweise auch bei geminaler Verknüpfung zweier konjugierter Abschnitte über eine substituierte oder unsubstituierte Alkengruppe oder bei Verknüpfung zweier konjugierter Abschnitte über beispielsweise eine meta-Phenylengruppe. Hingegen würden Einheiten, wie beispielsweise einfache Alkylenketten, (Thio)Etherbrücken, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.
- Bevorzugt sind die Polymere konjugiert, teilkonjugiert oder gekreuzt-konjugiert.

- Die Polymere POLY1 bis POLY4 können außer den Einheiten MONO1 (in POLY1 und POLY4) und dem Triplett-Emitter TRIP2 (in POLY2 und POLY4) verschiedene weitere Strukturelemente enthalten. Diese können beispielsweise Struktureinheiten sein, die das Polymergrundgerüst bilden können, oder Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften beeinflussen.
- Solche Einheiten sind beispielsweise in WO 03/020790 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337346.2 ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
- 0 Eine geeignete Verbindungsklasse für gekreuzt-konjugierte Polymere POLY1 bzw. POLY4 sind aromatische Polyketone und aromatische Polysulfone, die jeweils zur besseren Löslichkeit substituiert sein können. Einen Überblick über diese Verbindungsklassen geben P. A. Stanylard in „Comprehensive Polymer Science“, Ed. G. Allen, Volume 5, Kapitel 29, 483-497 und F. Parodi, *ibid.*, Kapitel 33, 561-591. Ebenso kommen aromatische Polyphosphinoxide in Frage.

Wenn es sich bei den Polymeren POLY1 bis POLY4 um nicht-konjugierte Polymere handelt, kommen hierfür prinzipiell beliebige Verbindungsklassen in Frage, sofern die Polymere, wenn sie als Blend verarbeitet werden, eine ausreichende Löslichkeit in einem Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch aufweisen, in dem auch die anderen Blendbestandteile löslich sind, so dass alle Komponenten gemeinsam aus Lösung verarbeitet werden können.

Beispiele für nicht-konjugierte Polymere POLY1 bzw. POLY4, die Einheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) kovalent gebunden enthalten, sind Polycarbonsäurederivate im weitesten Sinne, wie zum Beispiel Hauptketten-Polyester, Seitenketten-Polyester, Poly(glycolsäuren), Poly(milchsäuren), Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polyacrylate, Poly(hydroxybenzoatesäuren), Poly(alkylenterephthalate), Polycarbonsäureanhydride, Polyamide, Poly( $\epsilon$ -caprolactame), Polypeptide, Polyaramide, Polybenzamide, Polyimide, Poly(amid-imide), Poly(esterimide), Poly(etherimide), etc., aber auch Polymere, wie beispielsweise Polycarbonate, Poly(ester-co-carbonate), Poly(isocyanurate), Polyurethane oder Polyesterpolyurethane. Bevorzugt sind hier Polymere, die direkt an die Carbonylgruppe mindestens eine aromatische Gruppe, besonders bevorzugt zwei aromatische Gruppen, gebunden haben. Als Beispiele für Hauptketten-Polyester wären hier z. B. Poly(terephthalate) zu nennen. Als Beispiele für Seitenketten-Polyester wären z. B. Poly(acrylate), insbesondere Poly(phenylacrylate), Poly(cyanoacrylate), Poly(vinylester) oder Poly(vinylacetate) zu nennen. Weitere nicht-konjugierte Polymere, die Einheiten L=X kovalent gebunden

enthalten, sind beispielsweise Seitenketten-Polyphosphinoxide, Polyetherketone (PEK), Polyethersulfone, Polysulfonamide, Polysulfonimide, etc. Weiterhin kommen beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Poly(vinylketone) in Frage, bevorzugt aromatische Polyvinylketone, oder auch substituierte oder unsubstituierte Poly(vinylbenzophenone) oder andere Polystyrol-analoge Ketone, wie Poly(4-benzoyl- $\alpha$ -methylstyrol). Auch Polycarbazene, wie Poly-Nitrile oder Poly-Isonitrile, kommen in Frage.

5

Als Beispiele für nicht-konjugierte Polymere POLY3, die weder Einheiten L=X noch Tripletts-Emitter kovalent gebunden enthalten, kommen beispielsweise Polymere in Frage, die sich im weitesten Sinne von Polyethylen bzw. Polystyrol ableiten, aber auch elektronisch aktive, nicht-konjugierte Polymere, wie beispielsweise PVK (Polyvinylcarbazol) oder Derivate davon.

10

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 können Homopolymere sein, d. h. sie enthalten dann nur eine einzelne Monomerstruktur, sind aber im Allgemeinen Copolymere. Das Polymer POLY4 ist immer ein Copolymer. Die Copolymere können statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Ebenso können die Polymere linear oder dendritisch aufgebaut sein. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften, wie z. B. Löslichkeit, Festphasenmorphologie, etc., eingestellt werden.

5

Die Polymere POLY1 bis POLY4 werden durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt. Insbesondere für die Synthese konjugierter oder gekreuzt-konjugierter Polymere haben sich hier einige Typen bewährt, die zu C-C-Verknüpfungen (SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung, STILLE-Kupplung) oder zu C-N-Verknüpfungen (HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung) führen. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und gereinigt werden können, ist beispielsweise in WO 03/048225 und WO 04/022626 beschrieben.

10

Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise Polykondensationen, die z. B. zu Ester- oder Amidverknüpfungen führen, oder kationische, anionische oder radikalische Polymerisationen, die beispielsweise über

5

die Reaktion von Alkenen ablaufen und zu Polyethylen-Derivaten im weitesten Sinne führen, die die Chromophore in den Seitenketten gebunden enthalten.

Für bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) gilt Folgendes:

X steht für O, S oder N-R<sup>4</sup>;

Y steht für P oder As;

Z steht für S oder Se;

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> sind wie oben definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen darstellt, das mit einem oder mehreren Substituenten R<sup>4</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) bis (5) gilt Folgendes:

X steht für O oder N-R<sup>4</sup>; ganz besonders bevorzugt steht X für O;

Y steht für P;

Z steht für S;

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> sind wie oben definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) alle Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen darstellen, die mit einem oder mehreren Substituenten R<sup>4</sup> substituiert oder unsubstituiert sein können.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme, bei denen mindestens eine Biphenyl-artige Struktur direkt an die Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) gebunden ist, wobei als solche Strukturen auch beispielsweise Fluorene oder Spirobifluorene zählen sollen.

Als bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) haben sich solche erwiesen, deren Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> nicht planar aufgebaut sind. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom (oder entsprechend auch Silicium, Germanium, Stickstoff, etc.) enthält, das dadurch näherungsweise tetraedrische (oder im Fall von Stickstoff pyramidale) Geometrie aufweist.

Bevorzugte Struktureinheiten sind daher Einheiten gemäß Formel (1) bis Formel (5), in denen mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> mindestens ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.

Um eine deutlichere Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn dieses sp<sup>3</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatom ein sekundäres, tertiäres oder

quartäres Kohlenstoffatom ist, besonders bevorzugt ist ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom, ganz besonders bevorzugt ist ein quartäres Kohlenstoffatom. Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

5

Besonders bevorzugt sind Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis Formel (5), die in mindestens einem der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat (bevorzugt verknüpft über die Position 9 und/oder 10) oder ein Tetraarylmethanderivat enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), die in mindestens einem der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten..

10

15

Polymere enthaltend 9,9'-Spirobifluorenderivate und gleichzeitig Struktureinheiten gemäß einer oder mehreren der Formel (1) bis (5) sind neu und daher ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

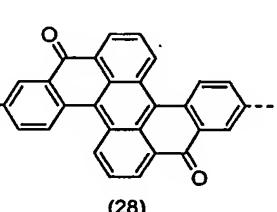
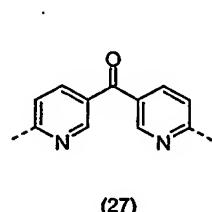
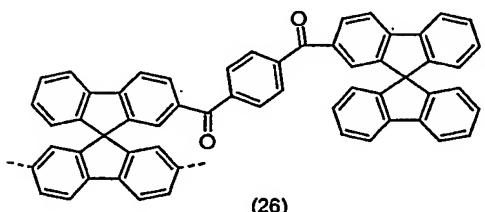
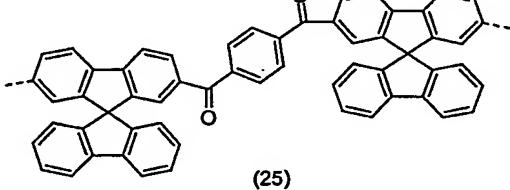
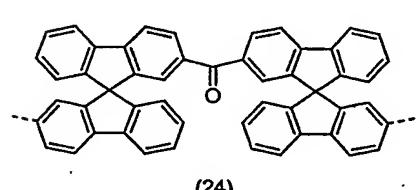
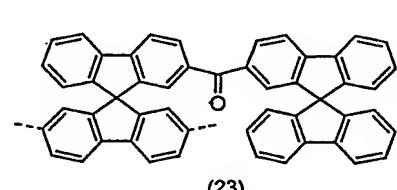
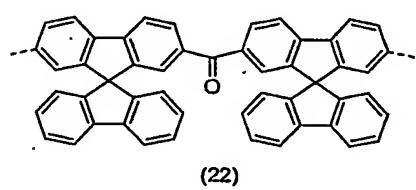
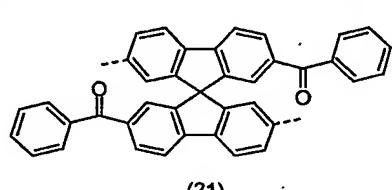
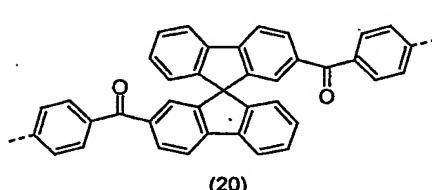
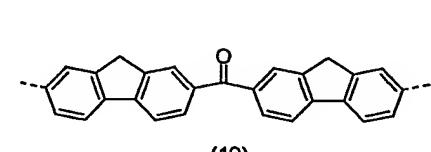
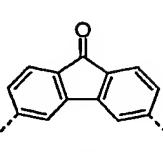
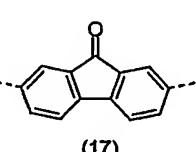
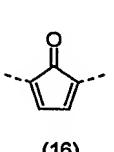
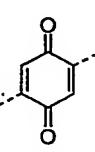
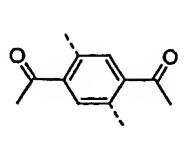
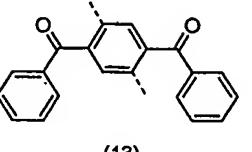
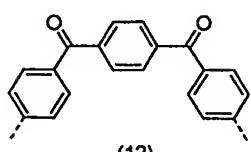
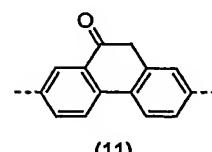
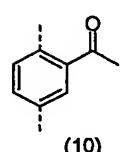
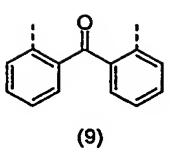
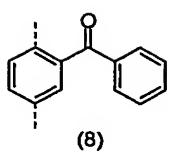
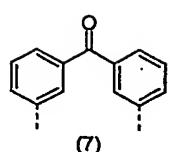
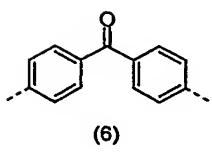
20

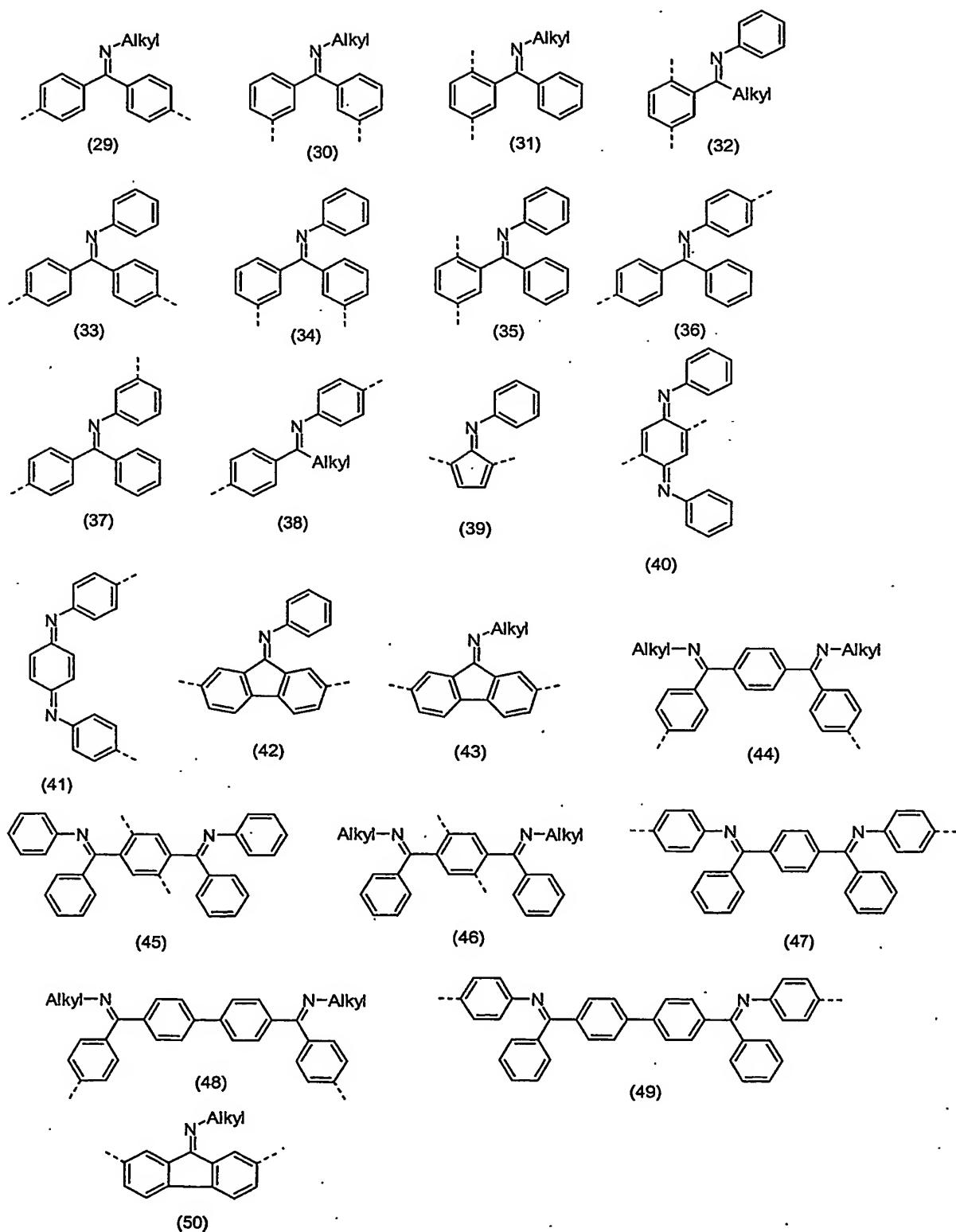
25

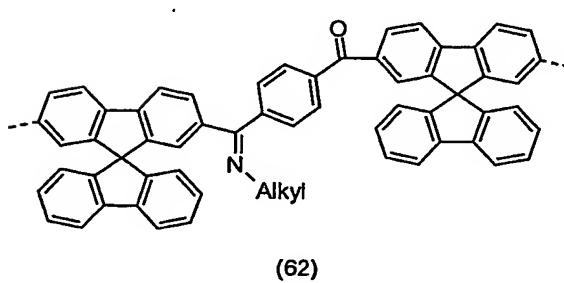
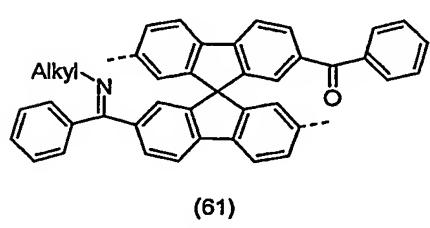
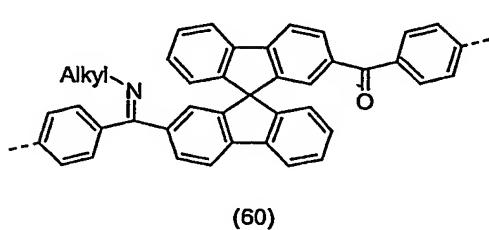
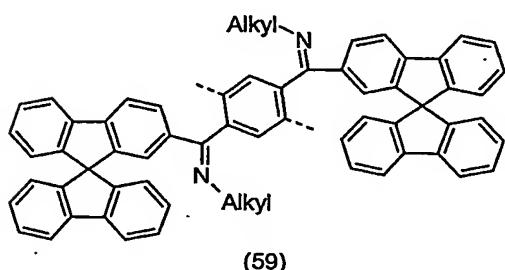
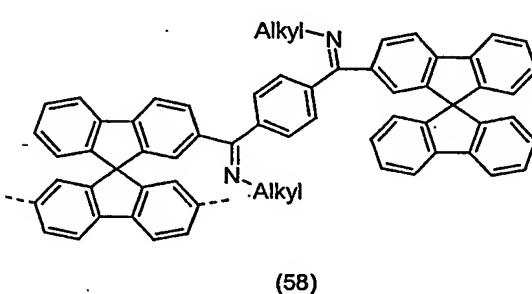
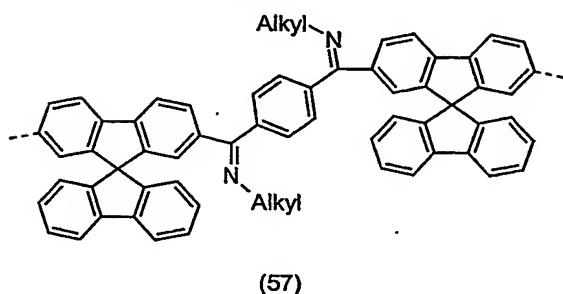
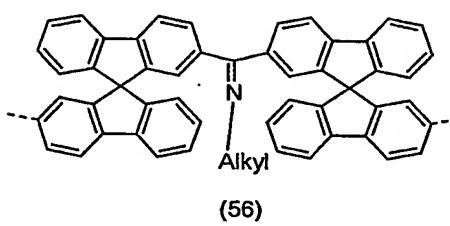
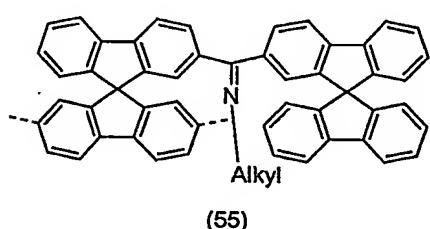
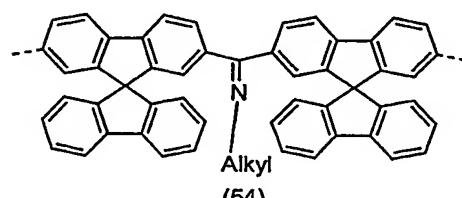
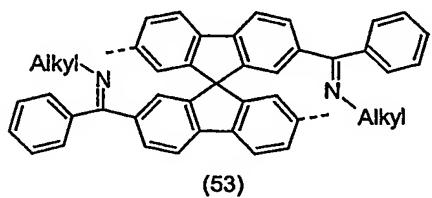
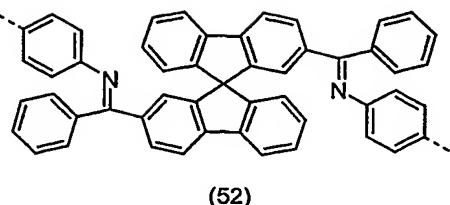
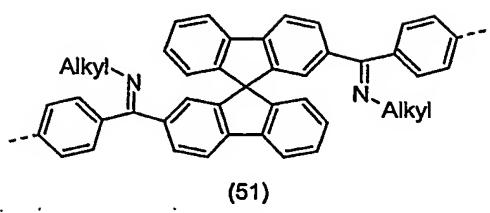
30

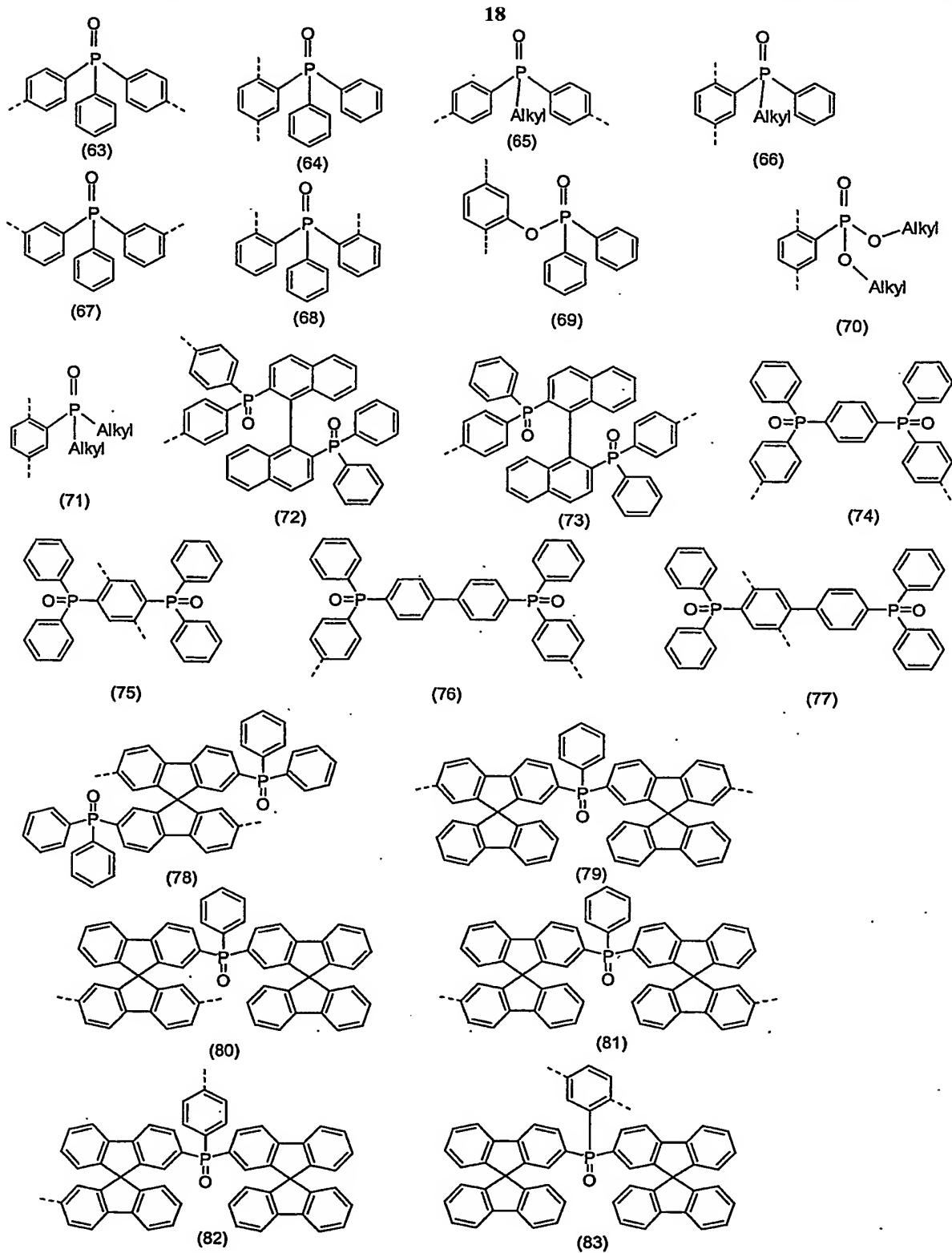
Beispiele für besonders bevorzugte Wiederholeinheiten MONO1 bzw. Verbindungen VERB1, die Struktureinheiten gemäß den Formeln (1) bis (5) enthalten, sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (6) bis (148), wobei die gestrichelten Einfachbindungen eine mögliche Verknüpfung im Polymer (MONO1) oder Verknüpfungen zur Molekülverlängerung (VERB1) bedeuten; Ph steht für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe und Alkyl für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette, die substituiert oder unsubstituiert sein kann und in der ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können. Diese Strukturelemente gemäß den Formeln (6) bis (148) sind auch bevorzugt Bestandteil der Verbindungen TRIP3, die eine Kombination aus Triplett-Emitter und Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) darstellen. Potenzielle Substituenten R<sup>4</sup> sind wegen der besseren Übersichtlichkeit in der Regel nicht abgebildet:

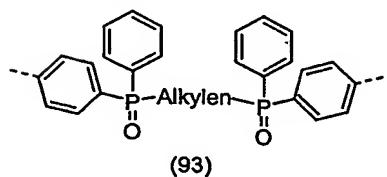
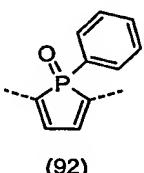
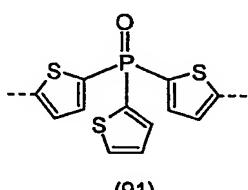
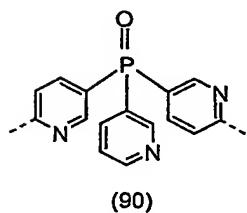
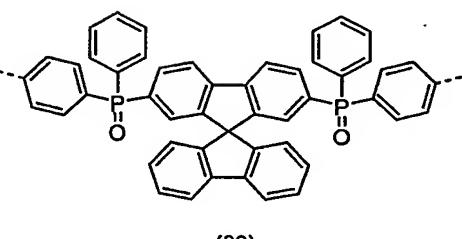
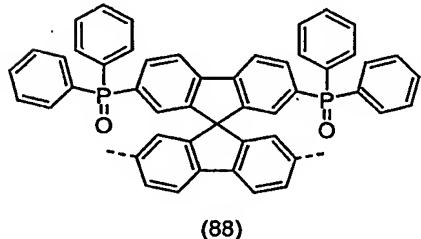
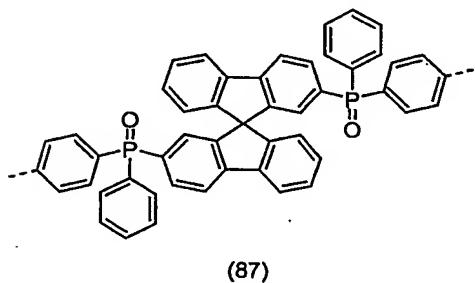
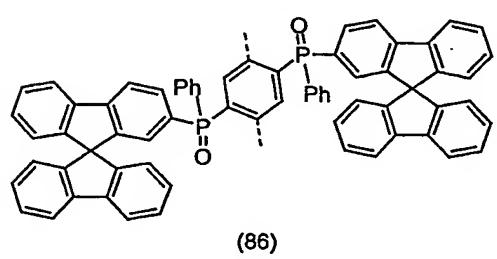
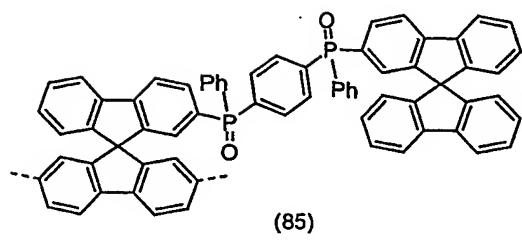
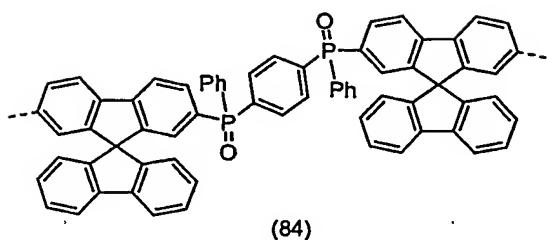
15

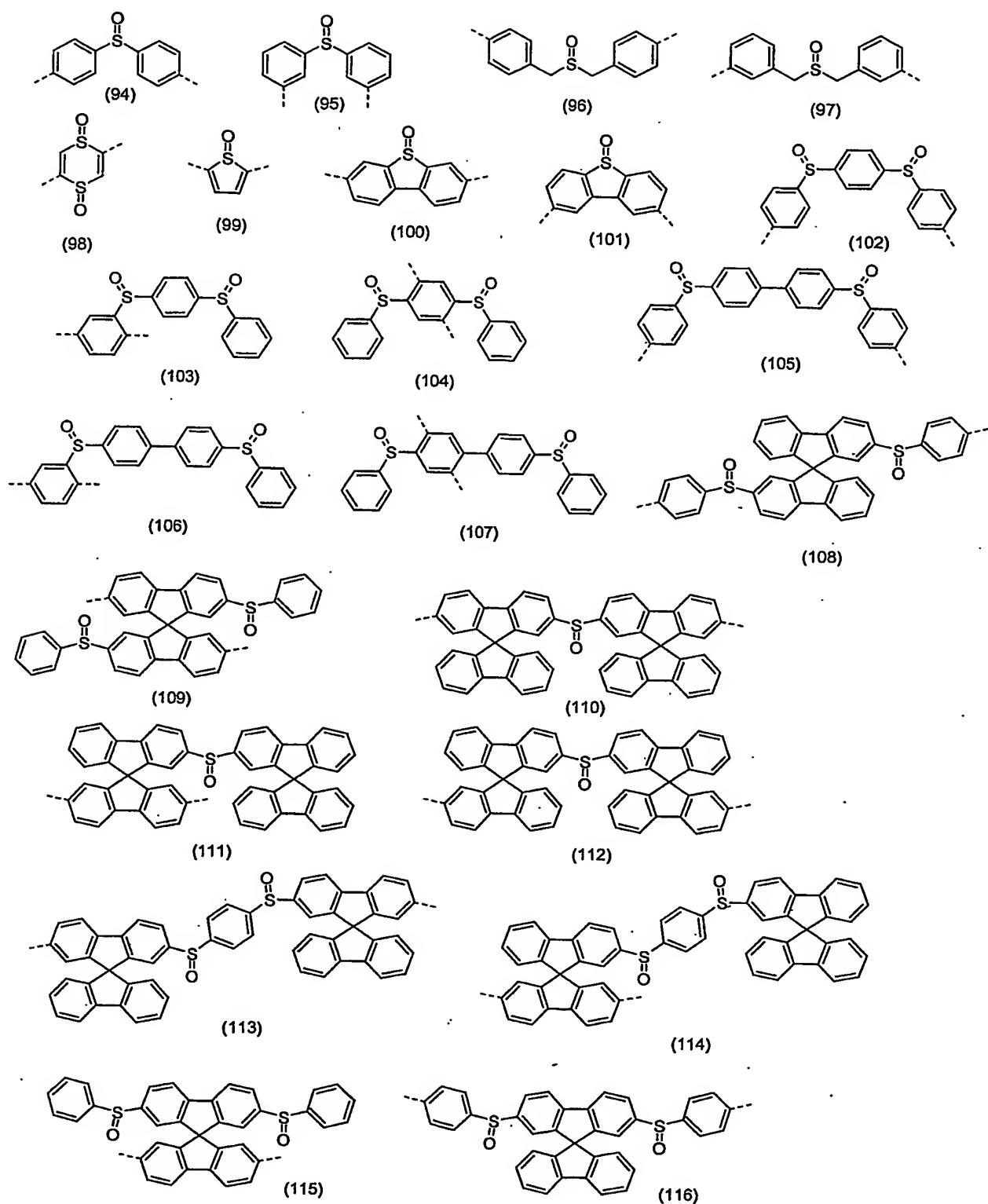


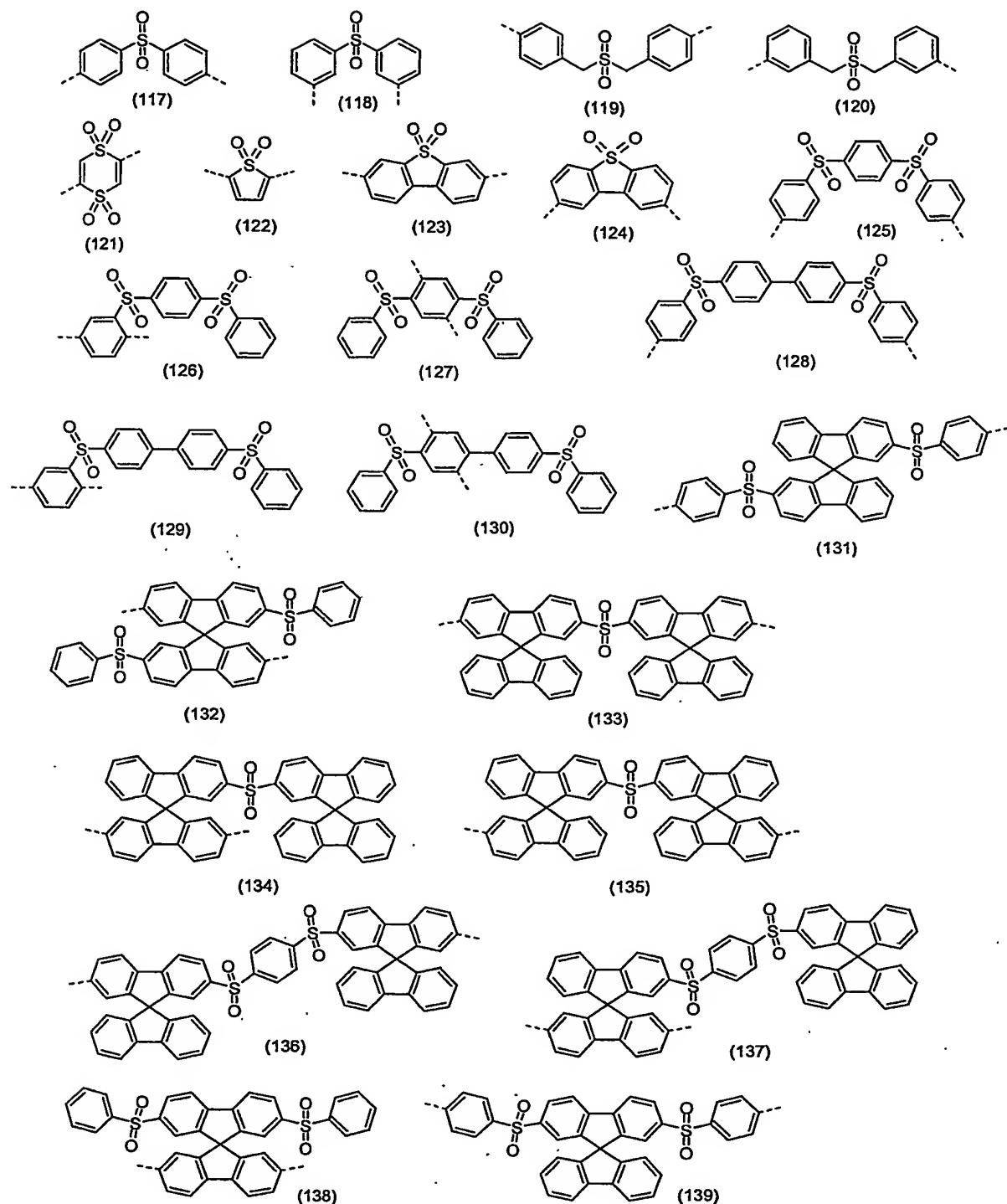


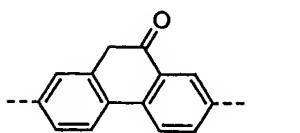




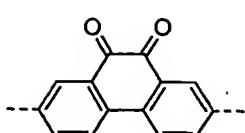




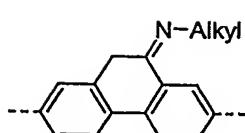




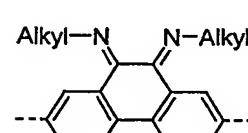
Formel (140)



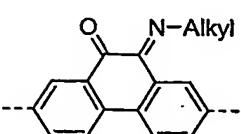
Formel (141)



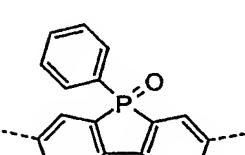
Formel (142)



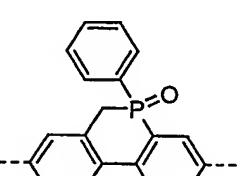
Formel (143)



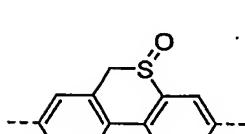
Formel (144)



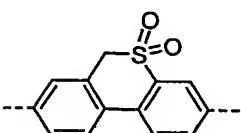
Formel (145)



Formel (146)



Formel (147)



Formel (148)

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß den Formeln (6) bis (148) auch unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R<sup>4</sup> vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedliche Positionen gebunden sein können.

Die Wiederholeinheiten MONO1 sind kovalenter Bestandteil von POLY1 und POLY4. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 100 mol% dieser Wiederholeinheiten (bezogen auf alle Wiederholeinheiten im Polymer) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für POLY1 ein Anteil von 5 – 100 mol% Wiederholeinheiten MONO1. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 80 mol% Wiederholeinheiten MONO1, ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 mol% Wiederholeinheiten MONO1.

Verbindungen VERB1 sind Mischungs-Bestandteil von BLEND2 und BLEND3. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 99 Gew.% dieser Verbindungen in der Mischung hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für BLEND2 und BLEND3 also ein Anteil von 5 – 99 Gew.% Verbindungen VERB1. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 80 Gew.% VERB1, ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 Gew.% VERB1.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND5, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 in BLEND1 entsteht, so dass hier Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) sowohl kovalent an das Polymer gebunden als auch eingemischt vorliegen. Hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß diesen Formeln gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an das Polymer gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 80 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND6, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 in BLEND4 entsteht, so dass hier Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) sowohl kovalent an den Triplet-Emitter gebunden wie auch eingemischt vorliegen. Auch hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% dieser Struktureinheiten gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an den Triplet-Emitter gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 80 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formeln (1) bis (5).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND7, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 und/oder Triplet-Emittern TRIP1 in POLY4 entsteht.

Die in BLEND1 und BLEND3 eingemischten Triplet-Emitter TRIP1, bzw. die in POLY2 (= BLEND2) einpolymerisierten Triplet-Emitter TRIP2, bzw. die in BLEND4 eingemischten Triplet-Emitter TRIP3 können aus beliebigen organischen, metallorganischen bzw. anorganischen Substanzklassen ausgewählt werden, die bei Raumtemperatur aus dem Triplet-Zustand Licht emittieren können, also Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen: Dies sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende

Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Besonders bevorzugt sind Triplett-Emitter auf Basis tris-ortho-metallierter Metallkomplexe.

- 5 Die Triplett-Emitter TRIP1 bzw. TRIP3 können niedermolekulare, oligomere, dendritische oder polymere Verbindungen sein. Da diese teilweise als Mischungsbestandteil (BLEND1, BLEND3 bzw. BLEND4) verarbeitet werden, muss eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, THF, Methylanisol, Methylnaphthalin oder Mischungen dieser Lösemittel) gegeben sein, damit die Verarbeitung aus Lösung möglich ist. Als niedermolekulare Struktureinheiten kommen hier verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind. Insbesondere die in WO 02/068435 beschriebenen halogenierten Komplexe eignen sich auch als Ausgangsverbindung für TRIP3, da die Halogenfunktionalität eine leichte Derivatisierung der Komplexe mit Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) erlaubt. Als Dendrimer-Strukturen kommen für TRIP1 bzw. TRIP3 Komplexe in Frage, wie beispielsweise in WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben.
- 0 Der Triplett-Emitter TRIP2 wird kovalent in die Polymerkette von POLY2 (BLEND2) eingebaut. Um den Einbau von TRIP2 in POLY2 zu ermöglichen, müssen an TRIP2 funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polymerisationsreaktionen, beispielsweise gemäß Suzuki oder gemäß Yamamoto, eingesetzt werden können, werden in WO 02/068435 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10350606.3 beschrieben.

- Die erfindungsgemäße Mischung BLEND1 wird erhalten, indem dem Polymer POLY1 ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.
- 0 Die erfindungsgemäße Mischung BLEND2 wird erhalten, indem dem Polymer POLY2 Verbindung VERB1, enthaltend Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), zugemischt wird.
- Die erfindungsgemäße Mischung BLEND3 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Verbindung VERB1, enthaltend Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), sowie ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.
- 5 Die erfindungsgemäße Mischung BLEND4 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Einheiten TRIP3 zugemischt werden.

Es kann außerdem bevorzugt sein, in BLEND1 bis BLEND7 noch weitere konjugierte, teilkonjugierte, gekreuzt-konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen. Die Zugabe weiterer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen: So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht im entsprechenden Blend reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerer Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Darstellung von BLEND1 bis BLEND7 erfolgt folgendermaßen: Die Einzelbestandteile des Blends werden in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammengegeben und in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylanisol, Methylnaphthalin, Chlorbenzol, cyclische Ether (z. B. Dioxan, THF, Methyldioxan), Amide (z. B. NMP, DMF) oder Mischungen dieser Lösemittel. Alternativ können die Bestandteile des Blends auch einzeln gelöst werden. Die Lösung des Blends erhält man in diesem Fall durch Zusammenfügen der Einzellösungen im geeigneten Mischungsverhältnis. Dabei findet der Lösevorgang bevorzugt in einer inerten Atmosphäre und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur statt. Der Blend wird üblicherweise nicht als Feststoff (durch nochmaliges Ausfällen) isoliert, sondern direkt aus Lösung weiter verarbeitet; jedoch sind auch Blends, die noch einmal ausgefällt wurden, Gegenstand der Erfindung.

Ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Komponenten ist beispielsweise eine Mischung, die insgesamt 1 – 99.5 mol%, bevorzugt 5 – 99 mol%, besonders bevorzugt 10 – 80 mol%, insbesondere 10 – 50 mol% Einheiten L=X, bzw. Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) (MONO1 in POLY1 bzw. VERB1) enthält und 0.1 – 95 mol%, bevorzugt 0.5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol% TRIP1, TRIP2 und TRIP3 enthält, wobei sich die Angaben auf die gesamt vorhandenen Einheiten (Blendbestandteile bzw. Wiederholeinheiten im Polymer) beziehen. Dies ist unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden sind oder eingemischt sind.

Die erfindungsgemäßen organischen Halbleiter, also die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND7 und Polymere POLY4, weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

- Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist im Allgemeinen besser als die Löslichkeit der Polymere und Mischungen gemäß Stand der Technik. Die bessere Löslichkeit bietet einen Vorteil beispielsweise gegenüber überbrückten Carbazol-Einheiten, die als nächstliegender Stand der Technik angeführt werden, da dort häufig der maximale Carbazolanteil durch die schlechte Löslichkeit festgelegt wird, jedoch in manchen Fällen ein höherer Carbazolanteil für die weitere Verbesserung der Device-Eigenschaften wünschenswert wäre.
  - Die chemische Zugänglichkeit der Einheiten gemäß Formel (1) bis (5), sowohl als Blendbestandteil wie auch als Monomer, ist unproblematisch. Teilweise sind diese Blendbestandteile und Monomere auch kommerziell erhältlich. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber beispielsweise den überbrückten Carbazol-Einheiten (DE 10328627.6), deren Synthese und Aufreinigung deutlich aufwändiger ist.
  - Die erfindungsgemäßen Mischungen und Polymere zeigen eine höhere Sauerstoffstabilität als Mischungen und Polymere gemäß Stand der Technik. Dadurch vereinfacht sich die Herstellung dieser Verbindungen und Mischungen und auch deren Verarbeitung, was einen erheblichen praktischen Vorteil darstellt.
  - Die Effizienz der Lichtemission des Tripletts-Emitters ist in den erfindungsgemäßen organischen Halbleitern besser im Vergleich zu Polymeren und Mischungen gemäß dem Stand der Technik.
  - Die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen ist besser als in Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik.
- Die erfindungsgemäßen organischen Halbleiter, also die Mischungen BLEND1 bis BLEND7 bzw. die Polymere POLY4, können in PLEDs verwendet werden, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterialien (emittierende Materialien). Für den Bau von PLEDs wird in der Regel ein allgemeines Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise in WO 04/037887 ausführlich beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen organischen Halbleiters, also einer erfindungsgemäßen Mischung BLEND1 bis BLEND7 bzw. eines erfindungsgemäßen Polymers POLY4, in einer PLED als Elektrolumineszenzmaterial.

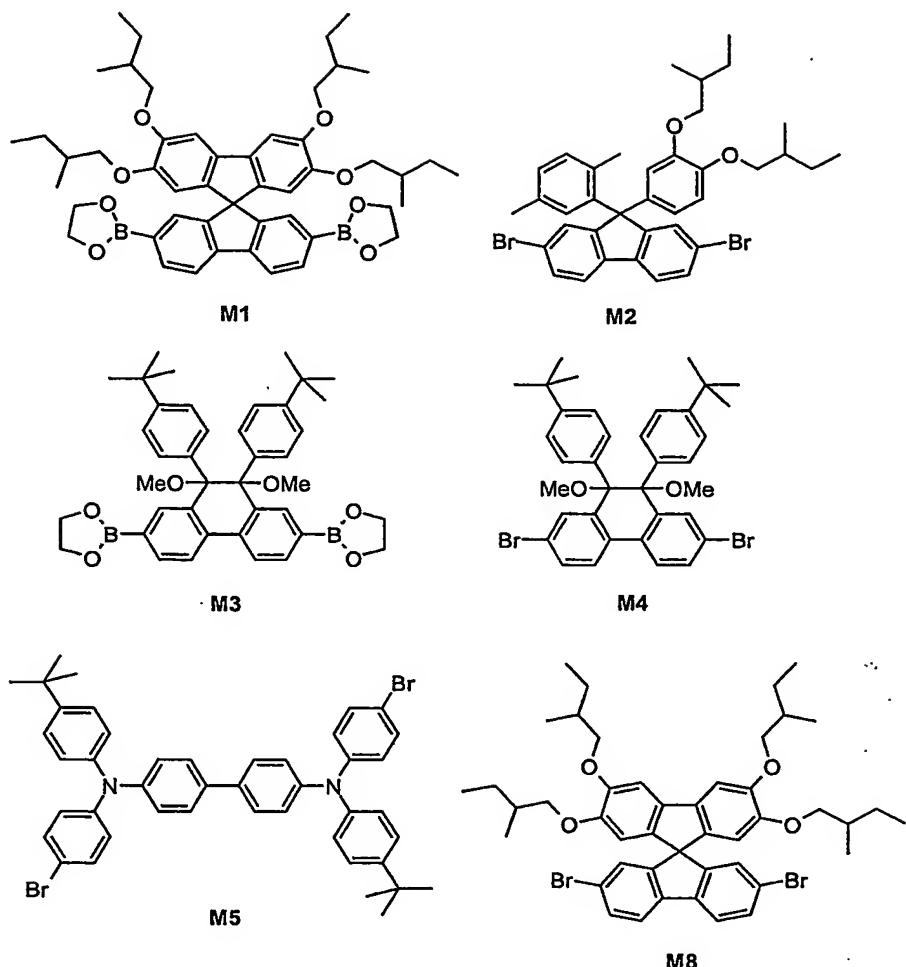
Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten einen oder mehrere

erfindungsgemäße organische Halbleiter, also eine oder mehrere erfindungsgemäße Mischungen BLEND1 bis BLEND7 bzw. erfindungsgemäße Polymere POLY4, enthält.

- 5 Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer organischer Halbleiter, also Mischungen BLEND1 bis BLEND7 bzw. erfindungsgemäßer Polymere POLY4, in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erforderliches Zutun möglich,  
10 die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Auch diese sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.  
5  
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

### Beispiele

- 0 **Beispiel 1: Synthese der Co-Monomere für die Polymere**  
Die Synthese der Co-Monomere, die für konjugierte Polymere verwendet wurden, ist in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur, sowie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337346.2 ausführlich beschrieben. Die im Folgenden verwendeten Monomere M1 bis M5 und M8 seien hier der Übersichtlichkeit halber nochmals abgebildet:  
5

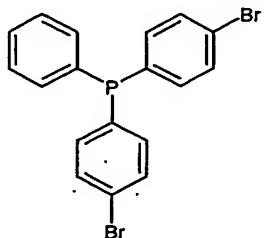


**Beispiel 2: 4,4'-Dibrombenzophenon (Monomer M6 gemäß Formel (1))**

4,4'-Dibrombenzophenon wurde von Fluka in einer Reinheit von 98 % erhalten und durch weitere Umkristallisation aus Ethanol bis zu einer Reinheit von 99.7 % (gemäß HPLC) aufgereinigt.

**Beispiel 3: Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphinoxid (Monomer M7 gemäß Formel (3))**

a) Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphoran

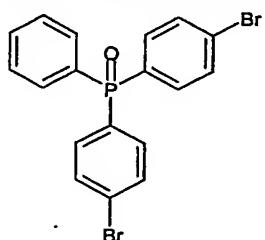


In einem trockenen 1000 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, Rührkern, Argon-Überlagerung und 2 Tropftrichtern wurden 33.9 g (144 mmol) Dibrombenzol

in 300 mL trockenem THF gelöst und auf –70 °C gekühlt. Innerhalb 30 min. wurden 90 mL (144 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei dieser Temperatur 12.9 g (9.75 ml, 72 mmol) Dichlorphenylphosphan in 60 mL trockenem THF zugetropft. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur kommen. Es wurden 20 mL Methanol zugegeben, und der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung für die folgende Umsetzung eingesetzt.

10

b) Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphinoxid (Monomer M7)



5

0

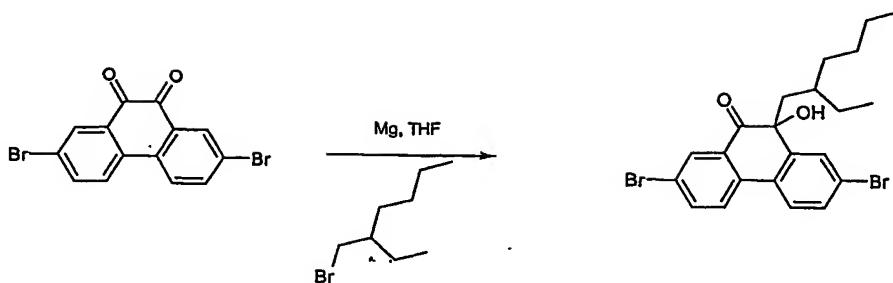
5

In einem 500 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 10.05 g (24 mmol) Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphoran in 200 mL Ethylacetat gelöst und auf 5 °C Innentemperatur abgekühlt. Dazu wurde innerhalb 30 min. eine Lösung von 2.25 mL (26.4 mmol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 %ig) in 17.5 mL Wasser getropft und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 25 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte zunächst durch Säulenchromatographie auf Silica mit einem Lösemittelgemisch von anfangs Hexan:Ethylacetat 2:1 zu Hexan:Ethylacetat 1:1. Weitere Reinigung erfolgte durch Umlaufkristallisation aus Heptan/Toluol. Es wurden 6.5 g Produkt in einer Reinheit von 99.7 % (gemäß HPLC) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] 7.46 – 7.66 (m). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] 28.40.

0

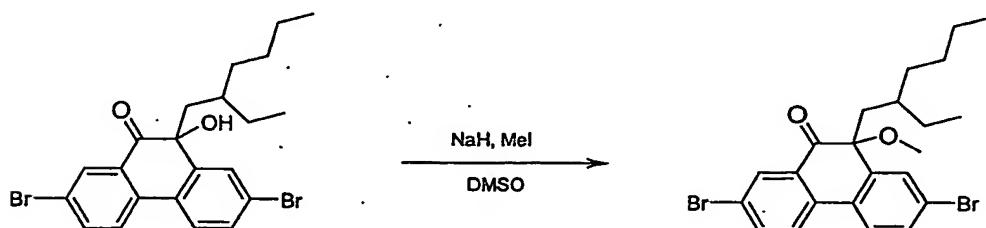
**Beispiel 4: Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-methoxy-dihydrophenanthren (Monomer M9 gemäß Formel (1))**

a) Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-hydroxy-dihydrophenanthren



In einem 500 mL-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, mechanischem Rührer, Innenthermometer, Argonüberlagerung und Tropftrichter wurden 4.6 g (185 mmol) Magnesium vorgelegt. Die Apparatur wurde ausgeheizt, es wurde ein Körnchen Iod zugegeben, dann wurden 37.6 mL (185 mmol) Ethylhexylbromid in 175 mL absolutem THF zugetropft. Es wurde unter Rückfluss erhitzt, bis alles Magnesium verbraucht war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Grignardlösung in einen Tropftrichter überführt. In einem 1000 mL-Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Innenthermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Argonüberlagerung wurden 45 g (123 mmol) Dibromphenanthrenchinon bei 0 °C in 300 mL THF suspändiert. Hierzu wurde die Grignardlösung so zugetropft, dass die Innentemperatur 25 °C nicht überstieg. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Ansatz wurden 200 mL gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. zugegeben. Es wurde Ethylacetat zugegeben, zweimal mit gesättigter NaCl-Lsg. extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wurde in 250 mL Hexan aufgekocht, von grünem Feststoff abfiltriert und auskristallisiert. Die Ausbeute betrug 39.3 g (67 % d. Th.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.03 (m, 1H), 7.91 (m, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.62 (m, 1H), 7.52 (m, 1H), 3.91 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1H), 1.72 (m, 2H), 1.33 (m, 1H), 1.10 (m, 8H), 0.81 (m, 3H), 0.65 (m, 3H).

b) Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-methoxy-dihydrophenanthren (Monomer M9)



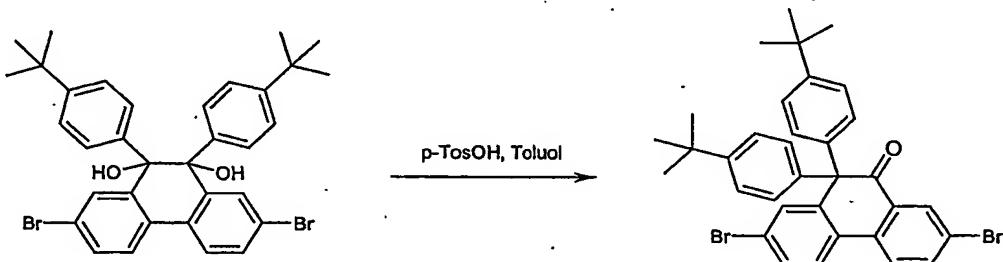
In einem ausgeheizten 500 mL-Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 3.3 g (81.5 mmol) NaH (60 %ige Dispersion

in Mineralöl) in 30 mL DMSO vorgelegt. Hierzu wurden 21.6 g (54.3 mmol) 2,7-Dibrom-9-keto-10-(2-ethylhexyl)-10-hydroxy-dihydrophenanthren in 60 mL DMSO langsam zugetropft, und es wurde 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden unter Eiskühlung 5.1 mL (81.5 mmol) Methyljodid über 1 h zugetropft.

5 Es wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde auf 5 °C abgekühlt, 90 mL halbkonz. NH<sub>4</sub>OH zugetropft, 100 mL MeOH zugetropft, 30 min im Eisbad gerührt, abgesaugt, mit MeOH gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol mehrfach umkristallisiert. Die Gesamtausbeute betrug 17.3 g (65 % d. Th.) bei einer Reinheit von > 99.8 %.

10 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.16 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 1H), 7.78 (m, 4H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 2H), 3.17 (s, 3H), 1.71 (m, 2H), 1.26 (m, 1H), 1.06 (m, 8H), 0.77 (m, 3H), 0.59 (m, 3H).

15 **Beispiel 5: Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10,10-bis(4-tert-butylphenyl)-dihydrophenanthren (Monomer M10 gemäß Formel (1))**

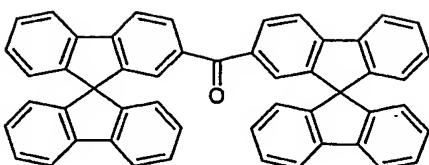


In einem 250 mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Wasserabscheider mit Kühler wurden 200 mg para-Toluolsulfonsäure und 10 g (15.8 mmol) 2,7-Dibrom-9,10-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-dihydroxy-dihydrophenanthren in 80 mL Toluol suspendiert und 3 h am Wasserabscheider gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, zweimal aus Toluol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 6.3 g (65 % d. Th.) bei einer Reinheit von > 99.9 %. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.06 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H), 7.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H), 7.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H), 7.55 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H), 7.26 (m, 4H), 6.91 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H), 6.83 (m, 4H), 1.26 (s, 18H).

30 **Beispiel 6: Blendbestandteile V1 und V2 (VERB1 gemäß Formel (1))**

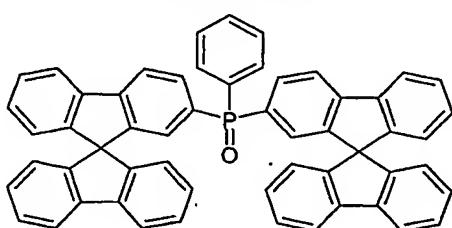
Als Blendbestandteil V1 wurde beispielhaft das folgende Keton verwendet, dessen Synthese bereits in DE 10317556.3 beschrieben ist:

32



V1

Als Blendbestandteil **V2** wurde beispielhaft das folgende Phosphinoxid verwendet, dessen Synthese in DE 10330761.3 beschrieben ist:

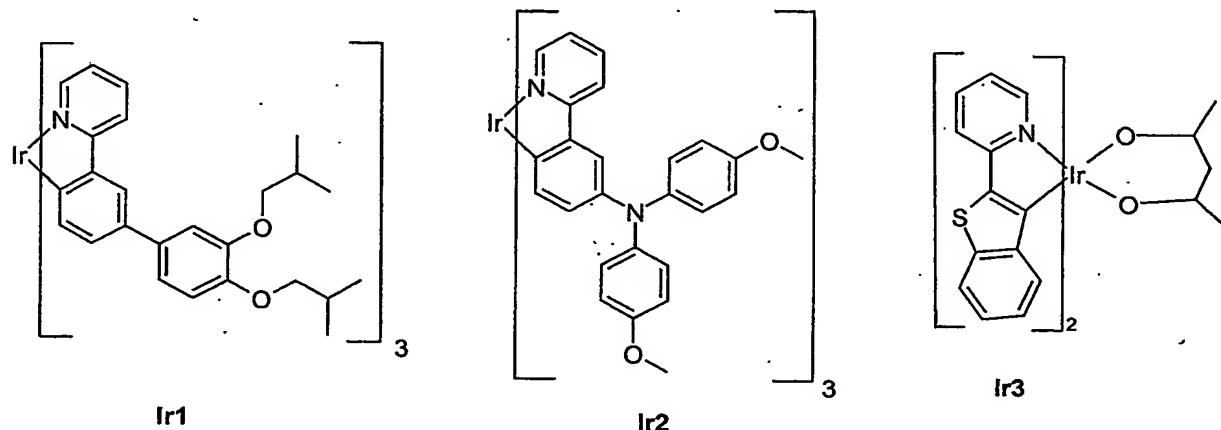


V2

5

### Beispiel 7: Struktureinheiten TRIP1 zur Verwendung in Blends

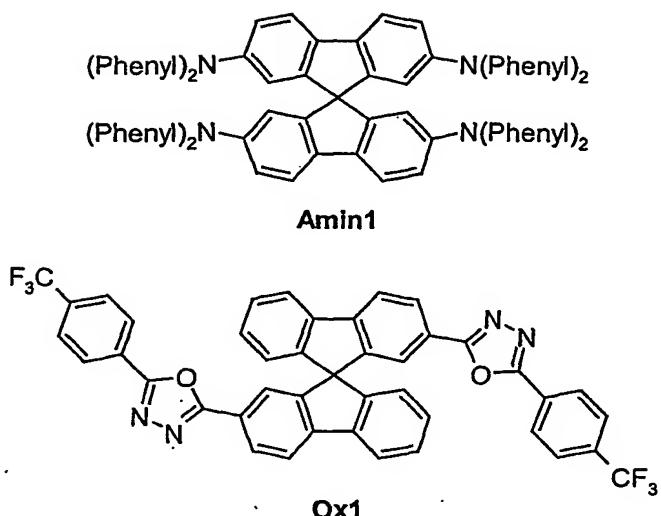
Bei den hier beispielhaft verwendeten Verbindungen **TRIP1** handelt es sich um Derivate von tris-(Phenylpyridyl)iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist bereits in WO 02/081488 und WO 04/026886 beschrieben. Zur Übersicht sind die hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals abgebildet:



### Beispiel 8: Weitere Blendbestandteile

Als weitere Blendbestandteile wurden das Spiro-Triarylaminlderivat **Amin1** und das Spiro-Oxadiazolderivat **Ox1** verwendet, deren Strukturen im Folgenden aufgezeigt sind:

15



### **Beispiel 9: Synthese konjugierter Polymere POLY3**

Die Synthese konjugierter Polymere POLY3, die keine Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) und keine Verbindungen TRIP2 enthalten, ist bereits beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/077060, WO 03/020790 und WO 04/070772 beschrieben.

### **Beispiel 10: Synthese von Polymer P1**

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1.6013 g (2 mmol) Monomer M1, 0.8118 g (1.2 mmol) Monomer M2, 0.3035 g (0.4 mmol) Monomer M5, 0.1744 g (0.4 mmol) Monomer M7 und 2.03 g (2.2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL H<sub>2</sub>O. Als Katalysator wurden verwendet: 0.45 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> und 3.65 mg P(o-tolyl)<sub>3</sub>. Nach Aufarbeitung wurden 1.57 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M<sub>n</sub> 58000 g/mol und M<sub>w</sub> 185000 g/mol aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard).

### **Beispiel 11: Synthese von Polymer P2**

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1.2889 g (2 mmol) Monomer M3, 0.7951 g (1.2 mmol) Monomer M4, 0.3035 g (0.4 mmol) Monomer M5, 0.1360 g (0.4 mmol) Monomer M6 und 2.03 g (2.2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL H<sub>2</sub>O. Als Katalysator wurden verwendet: 0.45 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> und 3.65 mg P(o-tolyl)<sub>3</sub>. Nach Aufarbeitung wurden 1.72 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M<sub>n</sub> 87000 g/mol und M<sub>w</sub> 219000 g/mol aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard).

**Beispiel 12: Nicht-konjugierte Polymere (POLY1) P6 und P7**

Polystryrol **P6** mit dem Schmelzindex 7.5 wurde kommerziell von Aldrich bezogen.

Die Synthese von Poly(vinylbenzophenon) **P7** erfolgte gemäß *Helv. Chim. Acta* 1999, 82, 338-346.

5

**Beispiel 13: Herstellung der Blends**

Die Herstellung der Mischungen erfolgte durch Lösen der Blendbestandteile im gewünschten Verhältnis und in der gewünschten Konzentration in Toluol. Dabei wurde der Lösevorgang in einer inerten Atmosphäre bei 60 °C durchgeführt. Die Lösung wurde ohne Isolierung der Mischung (nochmaliges Ausfällen der Feststoffanteile) direkt verarbeitet.

10

**Beispiel 14: Herstellung der polymeren Leuchtdioden (PLEDs)**

Wie PLEDs dargestellt werden können, ist beispielsweise in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben. Dabei hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymere und Blends homogenere Filme bilden als die Polymere und Blends gemäß Stand der Technik. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass dies durch die bessere Löslichkeit dieser Verbindungen begründet ist.

20

**Beispiel 15: Übersicht über die synthetisierten und verwendeten Polymere**

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung einiger der synthetisierten und in den Devices verwendeten Polymere.

Polymer	Monomere			
<b>P1</b>	50% M1	30% M2	10% M5	10% M7
<b>P2</b>	50% M1	30% M8	10% M5	10% M7
<b>P3</b>	50% M1	30% M2	10% M5	10% M6
<b>P4</b>	50% M1	30% M2	10% M5	10% M9
<b>P5</b>	50% M1	50% M6		
<b>P6</b>	50% M1	50% M7		
<b>P7</b>	Polystyrol			

25

Tabelle 1: Übersicht über die Zusammensetzung einiger Polymere

**Beispiel 16: Device-Beispiele**

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über verschiedene Blends aus Polymeren und Triplettemittern, gegebenenfalls mit weiteren Komponenten.

30

35<sup>35</sup>

Blend	Polymer <sup>a</sup>	Triplettemitter <sup>b</sup>	Weitere Bestandteile <sup>a</sup>	Max. Eff.	U @ 100 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y <sup>c</sup>	Lebensdauer <sup>d</sup>
Blend 1 a)	P1	20% Ir2		13.55 cd/A	5.0 V	0.62 / 0.38	1000 h
Blend 1 b)	P1	8% Ir3		3.69 cd/A	5.0 V	0.68 / 0.32	710 h
Blend 2 a)	P2	20% Ir2		10.56 cd/A	4.4 V	0.62 / 0.38	5900 h
Blend 2 b)	P2	8% Ir3		4.13 cd/A	4.5 V	0.68 / 0.32	1140 h
Blend 3	P3	8% Ir2		8.79 cd/A	5.8 V	0.68 / 0.32	830 h
Blend 4	P4	20% Ir2		5.89 cd/A	6.5 V	0.62 / 0.38	2500 h
Blend 5	P5	8% Ir3		3.08 cd/A	5.7 V	0.68 / 0.32	480 h
Blend 6 a)	P6	8% Ir1		7.49 cd/A	6.0 V	0.42 / 0.56	420 h
Blend 6 b)	P6	20 % Ir1		20.0 cd/A	4.5 V	0.40 / 0.58	2000 h
Blend 6 c)	P6	20% Ir2		6.51 cd/A	5.7 V	0.62 / 0.38	> 10000 h
Blend 7 a)	30% P7	8% Ir1	30% V1 20% V2 20% Amin1	26.78 cd/A 4.7 V		0.41 / 0.57	2800 h
Blend 7 b)	30% P7	8% Ir1	30% V1 20% Amin1 20% Ox1	27.40 cd/A 4.1 V		0.38 / 0.59	n.a.

Tabelle 2: Einige Deviceergebnisse mit erfundsgemäßen Blends

<sup>a</sup> Der Anteil des Polymers bzw. der weiteren Blendbestandteile bezieht sich auf die Gesamtzusammensetzung aller Bestandteile außer dem Triplettemitter.<sup>b</sup> Der Anteil des Triplettemitters ist bezogen auf die Matrix, d. h. das Polymer bzw. die Mischung des Polymers mit den anderen Bestandteilen.<sup>c</sup> CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931.<sup>d</sup> Die angegebene Lebensdauer bezieht sich auf den so genannten LT50-Wert, d. h. die Zeit, die verstreicht, bis die entsprechende PLED nur noch 50 % der Anfangsleuchtkraft aufweist; die Werte wurden bestimmt mit einer Anfangshelligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup>.

## Patentansprüche:

## 1. Organische Halbleiter, enthaltend

(A) mindestens ein Polymer,

5 (B) mindestens eine Struktureinheit L=X, wobei für die verwendeten Symbole gilt:

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $(R^1)(R^2)C$ ,  $(R^1)P$ ,  
 $(R^1)As$ ,  $(R^1)Sb$ ,  $(R^1)Bi$ ,  $(R^1)(R^2)(R^3)P$ ,  $(R^1)(R^2)(R^3)As$ ,  $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$ ,  
10  $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$ ,  $(R^1)(R^2)S$ ,  $(R^1)(R^2)Se$ ,  $(R^1)(R^2)Te$ ,  $(R^1)(R^2)S(=O)$ ,  
 $(R^1)(R^2)Se(=O)$  oder  $(R^1)(R^2)Te(=O)$ ;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder N-R<sup>4</sup>, mit der Maßgabe, dass X nicht S oder Se ist, wenn L für S, Se oder Te steht;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R<sup>5</sup> substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>6</sup>, -O-, -S-, -NR<sup>6</sup>- oder -CONR<sup>6</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>5</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; dabei dürfen nicht alle Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> an einer Struktureinheit H oder F sein; die Gruppen R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> können weiterhin gegebenenfalls Bindungen zu dem Polymer aufweisen;

R<sup>4</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -NR<sup>6</sup>-, -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>6</sup> substituiert sein kann, oder OH oder N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>;

$R^5$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $R^4$  oder CN,  $B(R^6)_2$  oder  $Si(R^6)_3$ .

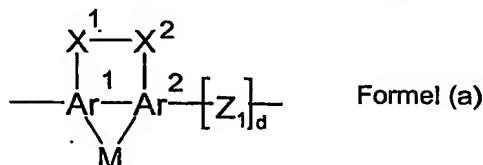
$R^6$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

5

und

(C) mindestens einen Triplet-Emitter;

mit der Maßgabe, dass Mischungen aus zwei Polymeren ausgenommen sind, in denen das eine Polymer kovalent gebundene Triplet-Emitter enthält und das andere ein Copolymer aus TPD-Einheiten und Diphenylsulfonether- bzw. Diphenylketonether-Einheiten ist; und weiterhin mit der Maßgabe, dass Polymere, die einerseits kovalent gebundene Triplet-Emitter und andererseits Einheiten gemäß Formel (a) enthalten, von der Erfindung ausgenommen sind:



15 worin  $Ar^1$  und  $Ar^2$  jeweils unabhängig eine tetravalente aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine tetravalente heterocyclische Gruppe bedeuten; eine der Einheiten  $X^1$  und  $X^2$  bedeutet  $C(=O)$  oder  $C(R^1)(R^2)$  und die andere bedeutet O, S,  $C(=O)$ ,  $S(=O)$ ,  $SO_2$ ,  $Si(R^3)(R^4)$ ,  $N(R^5)$ ,  $B(R^6)$ ,  $P(R^7)$  oder  $P(=O)(R^8)$ ; wobei in der Formel (a) die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten, M bedeutet eine Gruppe, die durch Formel (b), Formel (c) oder Formel (d) dargestellt wird.

- $Y^1-Y^2-$  Formel (b)

20 worin  $Y^1$  und  $Y^2$  jeweils unabhängig O, S,  $C(=O)$ ,  $S(=O)$ ,  $SO_2$ ,  $C(R^9)(R^{10})$ ,  $Si(R^{11})(R^{12})$ ,  $N(R^{13})$ ,  $B(R^{14})$ ,  $P(R^{15})$  oder  $P(=O)(R^{16})$  bedeuten,

wobei in der Formel (b) die Reste R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten, wobei Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> nicht identisch sind, wenn Y<sup>1</sup> nicht C(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>) oder Si(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>) ist.]

-Y<sup>3</sup>=Y<sup>4</sup>- Formel (c)

worin Y<sup>3</sup> und Y<sup>4</sup> jeweils unabhängig N, B, P, C(R<sup>17</sup>) oder Si(R<sup>18</sup>) bedeuten; in der Formel (c) die Reste R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten;

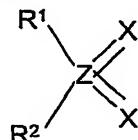
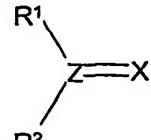
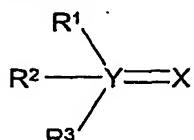
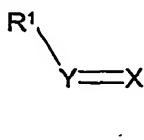
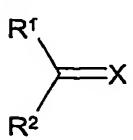
-Y<sup>5</sup>- Formel (d)

worin Y<sup>5</sup> O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, C(R<sup>19</sup>)(R<sup>20</sup>), Si(R<sup>21</sup>)(R<sup>22</sup>), N(R<sup>23</sup>), B(R<sup>24</sup>), P(R<sup>25</sup>) oder P(=O)(R<sup>26</sup>) bedeutet;

wobei in der Formel (d) die Reste R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> und R<sup>26</sup> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylgruppe, eine Aryloxygruppe, eine Arylthiogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Arylalkylgruppe, eine Arylalkoxygruppe, eine Arylalkylthiogruppe, eine Arylalkylaminogruppe, eine Acylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Amidgruppe, eine Imingruppe, eine substituierte Silylgruppe, eine substituierte Silyloxygruppe, eine substituierte Silylthiogruppe, eine substituierte Silylaminogruppe, eine monovalente heterocyclische Gruppe, eine Arylalkenylgruppe, eine Arylethinylgruppe oder eine Cyanogruppe) bedeuten; Z<sub>1</sub> bedeutet -CR<sup>36</sup>=CR<sup>37</sup>- oder -C=C-; R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> bedeuten jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine

monovalente heterocyclische Gruppe oder eine Cyanogruppe; d bedeutet 0 oder 1.

2. Organische Halbleiter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten L=X ausgewählt sind aus den Formeln (1) bis (5),



Formel (1)

Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se oder N-R<sup>4</sup>, mit der Maßgabe, dass X für Formel (4) und (5) nicht S oder Se sein darf;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden P, As, Sb oder Bi;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden S, Se oder Te;

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> haben dieselbe Bedeutung, wie unter Anspruch 1 beschrieben.

3. Organische Halbleiter gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 0.5 Gew.% mindestens eines Polymeren, mindestens 1 Gew.% mindestens einer Struktureinheit L=X, bzw. einer Struktureinheit gemäß den Formeln (1) bis (5) und mindestens 0.1 Gew.% mindestens eines Triplett-Emitters enthalten.

4. Mischungen (BLEND1) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend  
 (A) 5 – 99.9 Gew.% mindestens eines Polymers (POLY1), das 1 – 100 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten (MONO1), enthaltend mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5), enthält,  
 und  
 (B) 0.1 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

5. Mischungen (BLEND2) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend  
 (A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers (POLY2), das 0.5 – 99.5 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden enthält,  
 und

(B) 1 – 99.5 Gew.% mindestens einer Verbindung (VERB1), die mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden.

5

6. Mischungen (BLEND3) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0.5 – 98.9 Gew.% eines beliebigen Polymers (POLY3), und

10

(B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Verbindung (VERB1), die mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden,

und

15

(C) 0.1 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

7. Mischungen (BLEND4) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines beliebigen Polymers (POLY3); und

20

(B) 1 – 99.5 Gew.% einer Verbindung (TRIP3), die mindestens eine Struktureinheit L=X, bzw. mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) bis (5) kovalent an einen oder mehrere Triplett-Emitter gebunden enthält, wobei die Bindung zwischen dem Triplett-Emitter und der Struktureinheit L=X an beliebigen Positionen der beiden Einheiten erfolgen kann mit der Einschränkung, dass in (TRIP3) mindestens eine Gruppe X frei und nicht an ein Metallatom koordiniert vorliegen muss.

25

8. Polymere POLY4, enthaltend

30

(A) 1 – 99.9 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1 mit mindestens einer Struktureinheit L=X, wobei für Symbole L, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> dieselbe Bedeutung besitzen, wie unter Anspruch 1 beschrieben;

35

(B) 0.1 – 95 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter TRIP2.

9. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere (POLY1 bis POLY4) konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sind.

10. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere POLY1 bis POLY4 weitere Strukturelemente enthalten.

5

11. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole der Formeln (1) bis (5) Folgendes gilt:

X steht für O, S oder N-R<sup>4</sup>;

Y steht für P oder As;

Z steht für S oder Se;

R<sup>1</sup> – R<sup>6</sup> sind gemäß Anspruch 1 und 2 definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen darstellt, das mit einem oder mehreren Substituenten R<sup>4</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann.

12. Organische Halbleiter gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole der Formeln (1) bis (5) Folgendes gilt:

X steht für O oder N-R<sup>4</sup>;

Y steht für P;

Z steht für S;

R<sup>1</sup> – R<sup>6</sup> sind gemäß Anspruch 1 und 2 definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) alle Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 C-Atomen darstellen, die mit einem oder mehreren Substituenten R<sup>4</sup> substituiert oder unsubstituiert sein können.

20

30. 13. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> ein 9,9'-Spirobifluoren enthält.

35

14. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholeinheiten (MONO1), die Strukturelemente L=X, bzw. Strukturelemente gemäß Formel (1) bis (5) enthalten, aus den Formeln (6) bis (148) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

15. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere ausgewählt sind aus den Klassen der aromatischen Polyketone, aromatische Polyphosphinoxide oder aromatischen Polysulfone, die jeweils zur besseren Löslichkeit noch substituiert sein können, der Polycarbonsäurederivate, Hauptketten-Polyester, Seitenketten-Polyester, Poly(glycolsäuren), Poly(milchsäuren), Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polyacrylate, Poly(hydroxybenzoësäuren), Poly(alkylenterephthalate), Polycarbonsäureanhydride, Polyamide, Poly( $\epsilon$ -caprolactame), Polypeptide, Polyaramide, Polybenzamide, Polyimide, Poly(amid-imide), Poly(esterimide), Poly(etherimide), Polycarbonate, Poly(ester-co-carbonate), Poly(isocyanurate), Polyurethane, Polyesterpolyurethane, Poly(terephthalate), Poly(acrylate), Poly(phenylacrylate), Poly(cyanoacrylate), Poly(vinylester), Poly(vinylacetate), Seitenketten-Polyphosphinoxide, Polyetherketone (PEK), Polyethersulfone, Polysulfonamide, Polysulfonimide, Poly(vinylketone), aromatische Polyvinylketone, substituierte oder unsubstituierte Poly(vinylbenzophenone), Polystyrol-analoge Ketone, Polycarbazene, Poly-Nitrile, Poly-Isonitrile, Polystyrol, PVK (Polyvinylcarbazol) oder Derivate davon.
20. 16. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (VERB1), die Strukturelemente L=X, bzw. Strukturelemente gemäß Formeln (1) bis (5) enthält, aus den Formeln (6) bis (148) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
25. 17. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (TRIP3) Strukturelemente enthält, die aus den Formeln (6) bis (148) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
30. 18. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.
35. 19. Organische Halbleiter gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter d- oder f-Übergangsmetalle enthalten.

20. Organische Halbleiter gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter Metalle der Gruppe 8 bis 10 enthalten.

5 21. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass den organischen Halbleitern noch weitere Moleküle zugemischt werden, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können.

10 22. Organische Halbleiter gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung zusätzlich Verbindungen, die Struktureinheiten L=X, bzw. Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthalten, zugemischt werden.

15 23. Organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil an Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) 10 – 50 mol% beträgt.

20 24. Polymere enthaltend eine oder mehrere Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) und 9,9'-Spirobifluoreneinheiten.

25 25. Verwendung eines organischen Halbleiters gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 in organischen Leuchtdioden (PLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder in der nicht-linearen Optik.

30 26. Elektronisches Bauteil, welches eine oder mehrere aktive Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten einen oder mehrere organische Halbleiter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 enthält.

27. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Leuchtdiode, eine organische Solarzelle oder eine organische Laserdiode handelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP2004/011888

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 H01L51/30 C07F15/00 H05B33/14 C08G61/00  
C08L65/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L C07F H05B C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	V. CLEAVE ET.AL.: "Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs" ADV. MATER., vol. 11, no. 4, 1999, pages 285-288, XP002316107 the whole document -----	1-4, 8-12, 15, 18-20, 25-27
X	WO 02/077060 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; TREACHER, KEVIN; BECKER, HEINRICH;) 3 October 2002 (2002-10-03) the whole document -----	1-13, 15, 18-27
A	----- -/-	14, 16, 17

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 February 2005

Date of mailing of the International search report

18/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, N

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte

nal Application No

PCT/EP2004/011888

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/020790 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH; TREACHER, KEVIN;) 13 March 2003 (2003-03-13) the whole document -----	1-13, 15, 18-27
A	-----	14, 16, 17
A	US 2002/028347 A1 (MARROCCO MATTHEW L ET AL) 7 March 2002 (2002-03-07) the whole document -----	1-27

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP2004/011888

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
**see annex sheet PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**see additional sheet**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**Continuation of II.2****Claims:**

The current claim 1 is so unclear (PCT Article 6) that a meaningful search covering its full extent does not appear possible for the following reasons: In general, a claim ends with a full stop. Thereafter it is not possible to continue the same claim. However, precisely this has been done more than once in claim 1: on page 37, line 32 ("represented by...or formula (d)."; a second "end" appears on page 38, line 12 ("is...or Si(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>)].") The square bracket is similarly extraneous. The final "end" appears on page 39, line 2. Moreover, extraneous parentheses appear on page 37, line 30; page 38, line 19; page 38, line 37.

For these reasons the search has taken into consideration the features disclosed up to the first point (page 37, line 32). The definition of the M group has not been taken into account.

The current claims 18-19 relate to a disproportionately large number of possible compounds. In fact they encompass so many alternatives that they appear unclear or too broadly worded (PCT Article 6) to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that can be considered clear and concise, that is to metals of groups 8-10, corresponding to claim 20.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/EP2004/011888
--

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

**1. Claims 1-23, 25-27**

organic semiconductors, mixtures, polymers and uses thereof, containing at least one polymer, at least one structural unit L=X and a triplet emitter.

---

**2. Claim 24**

polymers containing at least one structural unit L=X and 9,9'-spirobifluorene.

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011888

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 02077060	A1 03-10-2002	DE 50200971 D1		14-10-2004
		EP 1381639 A1		21-01-2004
		JP 2004536896 T		09-12-2004
		US 2004135131 A1		15-07-2004
WO 03020790	A2 13-03-2003	DE 10143353 A1		20-03-2003
		EP 1427768 A2		16-06-2004
US 2002028347	A1 07-03-2002	US 2004131886 A1		08-07-2004
		AU 6979001 A		24-12-2001
		CN 1441826 T		10-09-2003
		EP 1297060 A1		02-04-2003
		JP 2004503640 T		05-02-2004
		WO 0196454 A1		20-12-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011888

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7	C09K11/06	H01L51/30	C07F15/00	H05B33/14	C08G61/00
C08L65/00					

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
**IPK 7 C09K H01L C07F H05B C08G C08L**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC****C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	V. CLEAVE ET.AL.: "Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs" ADV. MATER., Bd. 11, Nr. 4, 1999, Seiten 285-288, XP002316107 das ganze Dokument	1-4, 8-12,15, 18-20, 25-27
X	WO 02/077060 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; TREACHER, KEVIN; BECKER, HEINRICH;) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) das ganze Dokument	1-13,15, 18-27
A		14 ,16,17
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. Februar 2005

18/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslik, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/011888

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/020790 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BECKER, HEINRICH; TREACHER, KEVIN;) 13. März 2003 (2003-03-13) das ganze Dokument -----	1-13, 15, 18-27
A	-----	14, 16, 17
A	US 2002/028347 A1 (MARROCCO MATTHEW L ET AL) 7. März 2002 (2002-03-07) das ganze Dokument -----	1-27

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**I ionales Aktenzeichen  
, CT/EP2004/011888**Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Der geltende Patentanspruch 1 ist im Sinne des Artikels 6 PCT derart unklar, dass eine sinnvolle Recherche über den vollen Umfang nicht möglich erscheint aus folgenden Gründen: generell wird ein Anspruch mit einem Punkt beendet. Eine Fortführung des gleichen Anspruches ist danach nicht möglich. Dies ist jedoch im Anspruch 1 gleich mehrmals der Fall: auf S.37, Z.32 wird der Anspruch 1 beendet ("'...! oder Formel (d) dargestellt wird."); Ein zweites "Ende" findet sich auf S.38, Z.12 ("'...! oder Si(R11)(R12) ist.!"). Die eckige Klammer ist ebenfalls nicht nachvollziehbar. Das letzte "Ende" befindet sich auf S.39, Z.2. Des Weiteren sind Klammern aufgeführt, die nicht nachvollziehbar sind: S.37, Z.30; S.38, Z.19; S.38, Z.37.

Aus diesen Gründen wurden für die Recherche die offenbarten Merkmale bis zum ersten Punkt (S.37, Z.32) berücksichtigt. Die Definition der Gruppe M ist nicht berücksichtigt worden.

Die geltenden Patentansprüche 18-19 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verbindungen. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, dass sie im Sinne von Artikel 6 PCT in einem solchen Massen unklar oder zu weitläufig gefasst erscheinen, als dass sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar und knapp gefasst gelten können, nämlich entsprechend Anspruch 20 auf Metalle der Gruppe 8-10.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäß Art. 17 (2) PCT geführt haben.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-23,25-27

Organische Halbleiter, Mischungen, Polymere und deren Verwendungen, enthaltend mindestens ein Polymer, mindestens eine Struktureinheit L=X und einen Triplet-Emitter.

---

2. Anspruch: 24

Polymere enthaltend mindestens eine Struktureinheit L=X und 9,9'-Spirobifluoren.

---

## INTERNATIONALER RECHERCHIERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011888

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02077060	A1	03-10-2002		DE 50200971 D1 EP 1381639 A1 JP 2004536896 T US 2004135131 A1		14-10-2004 21-01-2004 09-12-2004 15-07-2004
WO 03020790	A2	13-03-2003		DE 10143353 A1 EP 1427768 A2		20-03-2003 16-06-2004
US 2002028347	A1	07-03-2002		US 2004131886 A1 AU 6979001 A CN 1441826 T EP 1297060 A1 JP 2004503640 T WO 0196454 A1		08-07-2004 24-12-2001 10-09-2003 02-04-2003 05-02-2004 20-12-2001